

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc971 U.S. PRO
09/977214
10/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月 4日

出願番号

Application Number:

特願2000-368725

出願人

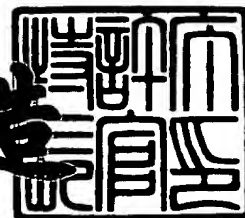
Applicant(s):

新神戸電機株式会社

2001年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3081823

【書類名】 特許願

【整理番号】 SKDP2K052

【提出日】 平成12年12月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/00
H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

【氏名】 中井 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

【氏名】 小石川 佳正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

【氏名】 八木 陽心

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

【氏名】 弘中 健介

【特許出願人】

【識別番号】 000001203

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号

【氏名又は名称】 新神戸電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100104721

【弁理士】

【氏名又は名称】 五十嵐 俊明

【電話番号】 03-5521-1661

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有する電池容器に、正極、負極及びセパレータを有する電極群と該電極群から各極端子へ接続するための接続部と非水電解液とを内蔵し、リチウムマンガン複酸化物と導電材とを含む活物質合剤が箔状集電体の両面に塗着された正極を用いた非水電解液二次電池において、金属リチウムに対する電極電位が 4.8 V 以上の領域で、前記非水電解液中へのマンガンの溶出量が、リチウムマンガン複酸化物を基準として 5 % 以下であるリチウムマンガン複酸化物を正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛を負極活物質に用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有する電池容器に、正極、負極及びセパレータを有する電極群と該電極群から各極端子へ接続するための接続部と非水電解液とを内蔵し、リチウムマンガン複酸化物と導電材とを含む活物質合剤が箔状集電体の両面に塗着された正極を用いた非水電解液二次電池において、金属リチウムに対する電極電位が 4.8 V 以上の領域で、前記非水電解液中へのマンガンの溶出量が、リチウムマンガン複酸化物を基準として 7 % 以下であるリチウムマンガン複酸化物を正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な非晶質炭素を負極活物質に用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 3】 前記リチウムマンガン複酸化物の Li/Mn の比が、0.55 以上、0.6 以下であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 前記負極活物質に非晶質炭素を用い、かつ、前記リチウムマンガン複酸化物の前記非水電解液中へのマンガンの溶出量が、該リチウムマンガン複酸化物を基準として 3.2 % 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解液二次電池に係り、特に、所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有する電池容器に、正極、負極及びセパレータを有する電極群と該電極群から各極端子へ接続するための接続部と非水電解液とを内蔵し、リチウムマンガン複酸化物と導電材とを含む活物質合剤が箔状集電体の両面に塗着された正極を用いた非水電解液二次電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

非水電解液二次電池を代表するリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度であるメリットを活かして、主にVTRカメラやノートパソコン、携帯電話等のポータブル機器の電源に使用されている。この電池の内部構造は、通常以下に示されるような捲回式構造とされている。電極は正極、負極共に活物質が金属箔に塗着された帯状であり、セパレータを挟んで正極、負極が直接接触しないように断面が渦巻状に捲回され、捲回群が形成されている。この捲回群が電池容器となる円筒形の電池缶に収納され、電解液注液後、封口されている。

【 0 0 0 3 】

一般的な円筒形リチウムイオン二次電池の外径寸法は、18650型と呼ばれる、直径18mm、高さ65mmであり、小形民生用リチウムイオン電池として広く普及している。18650型リチウムイオン二次電池の正極活物質には、高容量、長寿命を特徴とするコバルト酸リチウムが主として用いられており、電池容量は、おおむね1.3Ah～1.7Ah、出力はおおよそ10W程度である。

【 0 0 0 4 】

一方、自動車産業界においては環境問題に対応すべく、排出ガスのない、動力源を完全に電池のみとした電気自動車と、内燃機関エンジンと電池との両方を動力源とするハイブリッド（電気）自動車の開発が加速され、一部実用化の段階に到達している。電気自動車の電源となる電池には当然高出力、高エネルギーが得られる特性が要求され、この要求にマッチした電池としてリチウムイオン電池が注目されている。

【0005】

これらの電気自動車の普及のためには、電池の低価格化が必須であり、そのためには、低コスト電池材料の使用が求められ、例えば、正極活物質であれば、資源的に豊富なマンガンの酸化物が特に注目され、電池の高性能化を狙った改善がなされてきた。また、電気自動車用電池には、高容量だけではなく、加速性能などを左右する高出力化、つまり電池の内部抵抗の低減が求められる。電極反応面積の増大を狙って、正極活物質として比表面積の大きいマンガン酸リチウムとすることでこの要求に対応することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、リチウムイオン電池の場合、高容量、高出力になればなるほど安全性が低下する傾向にあり、特に上述したような、高出力化を狙ったマンガン酸リチウムを用いた場合には、電池が異常状態に陥ったときの現象がやや激しくなる傾向が見られる。電気自動車用電源に用いられるような高容量、高出力の電池ともなると、大電流充電、大電流放電がなされるので、18650型リチウムイオン電池に一般に採用されているような、異常時の電池内圧上昇に応じて作動する電流遮断機構（一種の切断スイッチ）を電池構造内に設けることは実質的に難しい。人を乗せて走る電気自動車の場合、充電制御システムが故障してしまった場合の過充電時、不慮の衝突事故の場合に遭遇する可能性のある電池のクラッシュ時あるいは、異物突き刺し時、外部短絡時等の電池自体の安全性を確保することは、最低限必要な、非常に重要な電池特性である。

【0007】

本発明は上記事案に鑑み、高容量、高出力でありながらも、極めて安全性の高い非水電解液二次電池を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の第1態様は、所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有する電池容器に、正極、負極及びセパレータを有する電極群と該電極群から各極端子へ接続するための接続部と非水電解液とを内蔵し、リチウム

マンガン複酸化物と導電材とを含む活物質合剤が箔状集電体の両面に塗着された正極を用いた非水電解液二次電池において、金属リチウムに対する電極電位が4.8V以上の領域で、前記非水電解液中へのマンガンの溶出量が、リチウムマンガン複酸化物を基準として5%以下であるリチウムマンガン複酸化物を正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛を負極活物質に用いたことを特徴とする。

【0009】

また、本発明の第2態様は、所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有する電池容器に、正極、負極及びセパレータを有する電極群と該電極群から各極端子へ接続するための接続部と非水電解液とを内蔵し、リチウムマンガン複酸化物と導電材とを含む活物質合剤が箔状集電体の両面に塗着された正極を用いた非水電解液二次電池において、金属リチウムに対する電極電位が4.8V以上の領域で、前記非水電解液中へのマンガンの溶出量が、リチウムマンガン複酸化物を基準として7%以下であるリチウムマンガン複酸化物を正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な非晶質炭素を負極活物質に用いたことを特徴とする。

【0010】

本発明では、高容量、高出力の非水電解液二次電池を確保するために、正極活物質にリチウムマンガン複酸化物が、負極活物質に黒鉛又は非晶質炭素がそれぞれ用いられている。高容量、高出力の非水電解液二次電池では、異常状態に陥ったときに、大電流充電又は大電流放電状態が維持され、非水電解液と活物質合剤との化学反応により電池容器内で急激かつ大量のガスが発生し、電池容器の内圧を上昇させる。一般に、非水電解液二次電池では、電池容器内の内圧上昇を防止するために、電池容器に所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有しているが、金属リチウムに対する電極電位が4.8V以上の領域で、非水電解液中へのマンガンの溶出量が、リチウムマンガン複酸化物を基準として5%以下であるリチウムマンガン複酸化物を正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛を負極活物質に用いるか、又は、金属リチウムに対する電極電位が4.8V以上の領域で、非水電解液中へのマンガンの溶出量が、リチウムマン

ガン複酸化物を基準として7%以下であるリチウムマンガング酸化物を正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な非晶質炭素を負極活物質に用いることにより、内圧開放機構からのガス放出が極めて穏やかに行われる。このため、本発明によれば、高容量、高出力でありながらも、極めて安全性の高い非水電解液二次電池を実現することができる。

【 0 0 1 1 】

この場合において、リチウムマンガング酸化物の Li/Mn の比を、0.55以上、0.6以下とすれば、初期容量及び充放電による容量維持率の高い非水電解液二次電池とすることができる。このとき、負極活物質に非晶質炭素を用い、リチウムマンガング酸化物の非水電解液中へのマンガンの溶出量を、該リチウムマンガング酸化物を基準として3.2%以下とすれば、非水電解液二次電池が異常状態に陥ったときでも、非水電解液と活物質合剤との化学反応により発生する発熱を低く抑えることができ、非水電解液二次電池の安全性及び信頼性を一層高めることができる。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明に係る非水電解液二次電池を電気自動車用電源として用いられる円筒形リチウムイオン電池に適用した実施の形態について説明する。

【 0 0 1 3 】

(正極板の作製)

図1に示すように、正極活物質としてのマンガング酸リチウム(LiMn_2O_4)粉末と、導電材としての黒鉛粉末及びアセチレンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、を質量比83:10:2:5で混合し、これに分散溶媒のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加、混練したスラリを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔W1(正極集電体)の両面に塗布した。このとき、正極板長寸方向の一方の側縁に幅30mmの未塗布部を残した。その後乾燥、プレス、裁断して幅82mm、長さ342cm、活物質合剤塗布部W2厚さ $109\mu\text{m}$ の正極板を得た。正極活物質合剤層W2のかさ密度は $2.65\text{g}/\text{cm}^3$

m³とした。上記未塗布部に切り欠きを入れ、切り欠き残部を正極リード片2とした。隣り合う正極リード片2を50mm間隔とし、正極リード片2の幅を5mmとした。

【0014】

(負極板の作製)

所定の炭素粉末92質量部に結着剤として8質量部のポリフッ化ビニリデンを添加し、これに分散溶媒のN-メチル-2-ピロリドンを添加、混練したスラリを厚さ10 μ mの圧延銅箔W3(負極集電体)の両面に塗布した。このとき、負極板長寸方向の一方の側縁に幅30mmの未塗布部を残した。その後乾燥、プレス、裁断して幅86mm、後述する所定長さ及び活物質塗布部W4所定厚さの負極板を得た。負極活物質層W4の空隙率が約35%となるように負極板を圧縮した。上記未塗布部に正極板と同様に切り欠きを入れ、切り欠き残部を負極リード片3とした。隣り合う負極リード片3を50mm間隔とし、負極リード片3の幅を5mmとした。

【0015】

(電池の作製)

上記作製した正極板と負極板とを、これら両極板が直接接触しないように幅90mm、厚さ40 μ mのポリエチレン製セパレータW5と共に捲回した。捲回の中には、ポリプロピレン製の中空円筒状の軸芯1を用いた。このとき、正極リード片2と負極リード片3とが、それぞれ捲回群6の互いに反対側の両端面に位置するようにした。また、正極板、負極板、セパレータの長さを調整し、捲回群6の直径を38 \pm 0.1mmとした。

【0016】

正極リード片2を変形させ、その全てを、捲回群6の軸芯1のほぼ延長線上にある正極集電リング4の周囲から一体に張り出した鍔部周面付近に集合、接触させた後、正極リード片2と鍔部周面とを超音波溶接して正極リード片2を鍔部周面に接続した。一方、負極集電リング5と負極リード片3との接続操作も、正極集電リング4と正極リード片2との接続操作と同様に実施した。

【0017】

その後、正極集電リング4の鍔部周面全周に絶縁被覆を施した。この絶縁被覆には、基材がポリイミドで、その片面にヘキサメタアクリレートからなる粘着剤を塗布した粘着テープを用いた。この粘着テープを鍔部周面から捲回群6外周面に亘って一重以上巻いて絶縁被覆とし、捲回群6をニッケルメッキが施されたスチール製の電池容器7内に挿入した。電池容器7の外形は40mm、内径は39mmである。

【0018】

負極集電リング5には予め電氣的導通のための負極リード板8が溶接されており、電池容器7に捲回群6を挿入後、電池容器7の底部と負極リード板8とを溶接した。

【0019】

一方、正極集電リング4には、予め複数枚のアルミニウム製のリボンを重ね合わせて構成した正極リード9を溶接しておき、正極リード9の他端を、電池容器7を封口するための電池蓋の下面に溶接した。電池蓋には、円筒形リチウムイオン電池20の内圧上昇に応じて開裂する内圧開放機構としての開裂弁11が設けられている。開裂弁11の開裂圧は、約 9×10^5 Paに設定した。電池蓋は、蓋ケース12と、蓋キャップ13と、気密を保つ弁押え14と、開裂弁11とで構成されており、これらが積層されて蓋ケース12の周縁をカシメることによって組立てられている。

【0020】

非水電解液を所定量電池容器7内に注入し、その後、正極リード9を折りたたむようにして電池蓋で電池容器7に蓋をし、EPDM樹脂製ガスケット10を介してカシメて密封することにより円筒形リチウムイオン電池20を完成させた。

【0021】

非水電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1:1の混合溶液中へ6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットル溶解したものをを用いた。なお、円筒形リチウムイオン電池20には、電池内圧の上昇に応じて電氣的に作動する、例えば、PTC(Positive Temperature Coefficient)素子等の電流遮断機構は設けられていない。

【 0 0 2 2 】

ところで、本実施形態では、金属リチウムに対する電極電位が4.8V以上の領域で、非水電解液中へのマンガンの溶出量が、マンガン酸リチウムを基準として5%以下であるマンガン酸リチウムを正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛を負極活物質に用いるか、又は、非水電解液中へのマンガンの溶出量が、マンガン酸リチウムを基準として7%以下であるマンガン酸リチウムを正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な非晶質炭素を負極活物質に用いた。

【 0 0 2 3 】

金属リチウムに対する電極電位が4.8V以上の領域で、マンガンの非水電解液中への溶出量が、マンガン酸リチウムを基準として上述した所定%以下であるマンガン酸リチウムを具体的に得るには、粒子径を限定したり、比表面積を限定したり、マンガン酸リチウムの合成原料や、合成条件を制御する等種々の因子があり、制御因子及びその他の因子が複雑に絡み合って溶出量が変化しバラツキが大きくなるので、因子単独で全てを特定することは難しい。本実施形態では、このため種々の条件で数ロットのマンガン酸リチウムを調製し、そこから上記の要件を有するロットを選別して使用した。

【 0 0 2 4 】

また、マンガン酸リチウムのマンガン溶出量の測定は、以下の手順で行った。上記のように作製した正極の一部を切り出し、金属リチウムを参照電極として非水電解液中で4.8V以上の電位に24時間以上保持し、非水電解液中に溶出したマンガンと、対極に析出したマンガンとを定量分析し、その総量をマンガン酸リチウム基準で算出した。なお、このマンガン溶出量の測定において、6V以上の電位では非水電解液が分解するので、6V未満とすることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

次に、本実施形態に従って作製した円筒形リチウムイオン電池20の実施例について説明する。比較のために作製した比較例の電池についても併記する。

【 0 0 2 6 】

(実施例 1)

下表 1 に示すように、実施例 1 では、正極活物質にロット No. 1 のマンガ
ン酸リチウム (LiMn_2O_4) 粉末を用い、負極活物質にメソフェーズ系球状黒
鉛である MCMB を用い、負極活物質層 (活物質塗布部) W4 の厚さ (集電体厚
さは含まない。) を $79\text{ }\mu\text{m}$ 、長さを 354 cm として電池を作製した。この正
極活物質の Li/Mn 比は、 0.52 、マンガンの溶出量は、 5.0% であった。

【0027】

なお、作製した電極は、捲回したときに、捲回最内周では捲回方向に正極が負
極からはみ出すことがなく、また最外周でも捲回方向に正極が負極からはみ出
ることがないように負極長さは正極長さよりも 12 cm 長くなるようにした。また
、捲回方向と垂直方向においても正極活物質塗布部が負極活物質塗布部からはみ
出すことがないように、負極活物質塗布部 W4 の幅は、正極活物質塗布部 W2 の
幅よりも 4 mm 長くした (以下の実施例及び比較例においても同じ。)。

【0028】

【表 1】

	正 極			負 極
	ロット No.	Li/Mn 比	Mn 溶出量 (%)	
実施例 1	1	0. 5 2	5. 0	黒鉛(MCMB)
実施例 2	2	0. 5 2	3. 3	黒鉛(MCMB)
実施例 3	3	0. 5 2	1. 6	黒鉛(MCMB)
実施例 4	4	0. 5 2	2. 1	黒鉛(MCMB)
実施例 5	5	0. 5 5	3. 2	黒鉛(MCMB)
実施例 6	6	0. 5 8	3. 1	黒鉛(MCMB)
実施例 7	7	0. 6 0	3. 0	黒鉛(MCMB)
実施例 8	8	0. 6 1	3. 0	黒鉛(MCMB)
実施例 9	9	0. 5 2	7. 0	非晶質炭素
実施例 10	1 0	0. 5 2	5. 0	非晶質炭素
実施例 11	1 1	0. 5 2	3. 2	非晶質炭素
実施例 12	1 2	0. 5 2	1. 4	非晶質炭素
実施例 13	1 3	0. 5 5	3. 1	非晶質炭素
実施例 14	1 4	0. 5 8	3. 2	非晶質炭素
実施例 15	1 5	0. 6 0	3. 0	非晶質炭素
実施例 16	1 6	0. 6 1	3. 1	非晶質炭素
比較例 1	3 1	0. 5 8	5. 4	黒鉛(MCMB)
比較例 2	3 2	0. 5 8	6. 1	黒鉛(MCMB)
比較例 3	3 3	0. 5 8	7. 2	非晶質炭素
比較例 4	3 4	0. 5 8	9. 6	非晶質炭素

【0 0 2 9】

(実施例 2)

表 1 に示すように、実施例 2 では、正極活物質にロット No. 2 のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に MCMB を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W 4 の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0. 5 2、マンガン溶出量は、3. 3 % であった。

【0 0 3 0】

(実施例 3)

表 1 に示すように、実施例 3 では、正極活物質にロット No. 3 のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に MCMB を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W 4 の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm とし

て電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.52、マンガン溶出量は、1.6%であった。

【0031】

(実施例4)

表1に示すように、実施例4では、正極活物質にロットNo. 4のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質にMCMBを用い、負極活物質層（活物質塗布部）W4の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.52、マンガン溶出量は、2.1%であった。

【0032】

(実施例5)

表1に示すように、実施例5では、正極活物質にロットNo. 5のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質にMCMBを用い、負極活物質層（活物質塗布部）W4の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.55、マンガン溶出量は、3.2%であった。

【0033】

(実施例6)

表1に示すように、実施例6では、正極活物質にロットNo. 6のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質にMCMBを用い、負極活物質層（活物質塗布部）W4の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.58、マンガン溶出量は、3.1%であった。

【0034】

(実施例7)

表1に示すように、実施例7では、正極活物質にロットNo. 7のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質にMCMBを用い、負極活物質層（活物質塗布部）W4の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.60、マンガン溶出

量は、3.0%であった。

【0035】

(実施例8)

表1に示すように、実施例8では、正極活物質にロットNo. 8のマンガ酸リチウム粉末を用い、負極活物質にMCMBを用い、負極活物質層（活物質塗布部）W4の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.61、マンガン溶出量は、3.0%であった。

【0036】

(実施例9)

表1に示すように、実施例9では、正極活物質にロットNo. 9のマンガ酸リチウム粉末を用い、負極活物質に非晶質炭素を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W4の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.52、マンガン溶出量は、7.0%であった。

【0037】

(実施例10)

表1に示すように、実施例10では、正極活物質にロットNo. 10のマンガ酸リチウム粉末を用い、負極活物質に非晶質炭素を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W4の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.52、マンガン溶出量は、5.0%であった。

【0038】

(実施例11)

表1に示すように、実施例11では、正極活物質にロットNo. 11のマンガ酸リチウム粉末を用い、負極活物質に非晶質炭素を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W4の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.52、マンガン溶出量は、3.2%であった。

【 0 0 3 9 】

(実施例 1 2)

表 1 に示すように、実施例 1 2 では、正極活物質にロット No. 1 2 のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に非晶質炭素を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W 4 の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.52、マンガン溶出量は、1.4%であった。

【 0 0 4 0 】

(実施例 1 3)

表 1 に示すように、実施例 1 3 では、正極活物質にロット No. 1 3 のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に非晶質炭素を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W 4 の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.55、マンガン溶出量は、3.1%であった。

【 0 0 4 1 】

(実施例 1 4)

表 1 に示すように、実施例 1 4 では、正極活物質にロット No. 1 4 のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に非晶質炭素を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W 4 の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.58、マンガン溶出量は、3.2%であった。

【 0 0 4 2 】

(実施例 1 5)

表 1 に示すように、実施例 1 5 では、正極活物質にロット No. 1 5 のマンガン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に非晶質炭素を用い、負極活物質層（活物質塗布部）W 4 の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.60、マンガン溶出量は、3.0%であった。

【 0 0 4 3 】

(実施例 16)

表 1 に示すように、実施例 16 では、正極活物質にロット No. 16 のマンガ
ン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に非晶質炭素を用い、負極活物質層（活物
質塗布部）W4 の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm
として電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.61、マンガ
ン溶出量は、3.1%であった。

【0044】

(比較例 1)

表 1 に示すように、比較例 1 では、正極活物質にロット No. 31 のマンガ
ン酸リチウム (LiMn_2O_4) 粉末を用い、負極活物質にメソフェーズ系球状黒
鉛である MCMB を用い、負極活物質層（活物質塗布部）の厚さ（集電体厚さは
含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として電池を作製した。この正極活
物質の Li/Mn 比は、0.58、マンガ
ン溶出量は、5.4%であった。

【0045】

(比較例 2)

表 1 に示すように、比較例 2 では、正極活物質にロット No. 32 のマンガ
ン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に MCMB を用い、負極活物質層（活物質塗
布部）の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として
電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.58、マンガ
ン溶出量は、6.1%であった。

【0046】

(比較例 3)

表 1 に示すように、比較例 3 では、正極活物質にロット No. 33 のマンガ
ン酸リチウム粉末を用い、負極活物質に MCMB を用い、負極活物質層（活物質塗
布部）の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として
電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.58、マンガ
ン溶出量は、7.2%であった。

【0047】

(比較例 4)

表 1 に示すように、比較例 4 では、正極活物質にロット No. 34 のマンガ
酸リチウム粉末を用い、負極活物質に MCMB を用い、負極活物質層（活物質塗
布部）の厚さ（集電体厚さは含まない。）を $79\mu\text{m}$ 、長さを 354cm として
電池を作製した。この正極活物質の Li/Mn 比は、0.58、マンガ
ン溶出量
は、9.6%であった。

【0048】

<試験・評価>

次に、このようにして作製した実施例及び比較例の各電池について、以下の一
連の試験を行った。

【0049】

実施例及び比較例の各電池を、充電した後放電し、放電容量を測定した。充電
条件は、4.2V 定電圧、制限電流 5A、3.5 時間とした。放電条件は、5A
定電流、終止電圧 2.7V とした。

【0050】

また、上記条件で充電状態の電池の放電出力を測定した。測定条件は、1A、
3A、6A の各放電電流で 5 秒目の電圧を読み取り、横軸電流値に対して縦軸に
プロットし、3 点を結ぶ近似直線が、2.7V と交差するところの電流値と、2
.7V との積を出力とした。

【0051】

更に、実施例及び比較例の電池を、上記条件で充放電を 100 回繰り返した後
、容量を測定し、初期の出力に対する維持率を百分率で示した。当然のことなが
ら、この維持率が高いほうが寿命特性がよいことになる。

【0052】

これら充電、放電、出力の測定は、いずれも環境温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の雰囲気で
行った。

【0053】

その後、作製した電池を、常温で、20A 定電流で連続充電し、電池挙動を観
察した。その結果を下表 2 に示す。現象は、開裂弁開裂の後、非水電解液の揮発
物からなるガス放出が起こる。このガス放出の程度を比較するために、現象発生

直後の電池表面温度を測定した。また、ガス放出後、電池容器の変形の有無を確認した。なお、表 2 において、「○」は電池容器の変形が全く認められなかったもの、「△」は電池容器の若干の変形が認められたもの、「×」は電池容器が大きく変形したものを示している。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

	容 量		出力 (W)	安 全 性	
	初期 (Ah)	維持率 (%)		電池表面 温度(℃)	電池外観
実施例 1	6.4	90	800	190	△
実施例 2	6.4	90	790	170	○
実施例 3	6.3	90	790	130	○
実施例 4	6.3	90	800	160	○
実施例 5	6.3	95	780	170	○
実施例 6	6.2	96	780	170	○
実施例 7	6.2	96	780	160	○
実施例 8	5.1	96	780	160	○
実施例 9	6.2	91	820	170	○
実施例 10	6.2	91	810	150	○
実施例 11	6.1	91	810	110	○
実施例 12	6.0	91	810	90	○
実施例 13	6.1	96	800	90	○
実施例 14	6.1	97	800	90	○
実施例 15	6.0	97	800	90	○
実施例 16	4.9	97	800	90	○
比較例 1	6.4	90	790	280	×
比較例 2	6.4	90	780	310	×
比較例 3	6.2	90	820	270	×
比較例 4	6.2	90	820	320	×

【 0 0 5 5 】

表 2 に示すように、実施例 1 ～ 1 6 の電池では、高容量、高出力な電池が得られ、かつ、連続充電時の電池挙動も穏やかなものであった。これら実施例の電池の表面温度は、9 0 ° C ～ 1 9 0 ° C であった。負極に黒鉛を用い、正極活物質であるマンガン酸リチウムのマンガンの溶出量が、5 % を上回った比較例 1 及び比較例 2 の電池、負極に非晶質炭素を用い、正極活物質であるマンガン酸リチウムのマンガンの溶出量が 7 % を上回った比較例 3 及び比較例 4 の電池では、高容

量、高出力な電池が得られるものの、連続充電時の電池挙動は、電池の変形を伴った激しいものとなり、電池表面温度は、 200°C をはるかに超える結果となった。

【0056】

マンガン酸リチウムの Li/Mn 比が、 0.55 以上である実施例5～7及び13～15の電池では、容量維持率が極めて高い。ところが 0.60 を上回る実施例8及び実施例16の電池では、著しい容量の低下を伴う結果となり、 Li/Mn 比は、 $0.55\sim 0.60$ の範囲が好ましいことが分かる。

【0057】

中でも、負極に非晶質炭素を用いた実施例9～16の電池では、高出力、高放電容量維持率で、かつ、連続充電時の電池表面温度も低い結果が得られた。従って、実施例9～16の電池は、高容量、高出力で、かつ、安全性に優れる、全体バランスの優れた電池であるといえることができる。特に、負極活物質に非晶質炭素を用い、 Li/Mn 比が $0.55\sim 0.60$ 、マンガン溶出量が 3.2% 以下の実施例13～15の電池は、連続充電時の電池表面温度が 90°C と最も低く、一層安全な電池といえることができる。

【0058】

以上のように、本実施形態の円筒形リチウムイオン電池20は、電池が異常な状態にさらされた場合の挙動が極めて穏やかで、安全性に優れた電池である。このように、高容量、高出力で、極めて安全性の高い電池は、特に電気自動車の電源に適している。

【0059】

なお、本実施形態では、電気自動車用電源に用いられる大形の二次電池について例示したが、電池の大きさ、電池容量には限定されず、電池容量としておおむね $3\sim 10\text{Ah}$ 程度の電池に対して本発明は効果を著しく発揮することが確認されている。また、本実施形態では円筒形電池について例示したが、本発明は電池の形状についても限定されず、角形、その他の多角形の電池にも適用可能である。更に、本発明の適用可能な形状としては、上述した有底筒状容器（缶）に電池上蓋がカシメによって封口されている構造の電池以外であっても構わない。この

ような構造の一例として正負外部端子が電池蓋を貫通し電池容器内で軸芯を介して正負外部端子が押し合っている状態の電池を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

また、本実施形態では、絶縁被覆に、基材がポリイミドで、その片面にヘキサメタアクリレートからなる粘着剤を塗布した粘着テープを用いた例を示したが、例えば、基材がポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンで、その片面又は両面にヘキサメタアクリレートやブチルアクリレート等のアクリル系粘着剤を塗布した粘着テープや、粘着剤を塗布しないポリオレフィンやポリイミドからなるテープ等も好適に使用することができる。

【 0 0 6 1 】

更に、本実施形態では、リチウムイオン電池用の正極にマンガン酸リチウム、負極に非晶質炭素、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの体積比 1 : 1 : 1 の混合溶液中へ 6 フッ化リン酸リチウムを 1 モル／リットル溶解したものをを用いたが、本発明の電池には特に制限はなく、また、導電材、結着剤も通常用いられているいずれのものも使用可能である。なお、一般に、マンガン酸リチウムは、適当なりチウム塩と酸化マンガンとを混合、焼成して合成することができるが、リチウム塩と酸化マンガンの仕込み比を制御することによって所望の Li/Mn 比とすることができる。

【 0 0 6 2 】

また、本実施形態以外で用いることのできるリチウムイオン電池用極板活物質結着剤としては、テフロン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレン／ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、フッ化プロピレン、フッ化クロロブレン等の重合体及びこれらの混合体などがある。

【 0 0 6 3 】

また更に、本実施形態以外で用いることのできるリチウムイオン電池用正極活物質としては、リチウムを挿入・脱離可能な材料であり、予め十分な量のリチウムを挿入したリチウムマンガン複酸化物が好ましく、スピネル構造を有したマン

ガン酸リチウムや、結晶中のマンガンの一部をそれら以外の元素で置換あるいはドーブした材料を使用するようにしてもよい。

【 0 0 6 4 】

更にまた、本実施形態以外で用いることのできるリチウムイオン電池用負極活物質も上記特許請求範囲に記載した事項以外に特に制限はない。例えば、天然黒鉛や、人造の各種黒鉛材、コークス、非晶質炭素などの炭素質材料等でよく、その粒子形状においても、鱗片状、球状、繊維状、塊状等、特に制限されるものではない。

【 0 0 6 5 】

また、非水電解液としては、一般的なりチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液が用いられる。しかし、用いられるリチウム塩や有機溶媒は特に制限されない。例えば、電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等やこれらの混合物を用いることができる。非水電解液有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサソラン、4-メチル-1, 3-ジオキサソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等またはこれら2種類以上の混合溶媒を用いるようにしてもよく、混合配合比についても限定されるものではない。

【 0 0 6 6 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、正極活物質にリチウムマンガ複酸化物、負極活物質に黒鉛又は非晶質炭素を用いたので、高容量、高出力とすることができると共に、金属リチウムに対する電極電位が4. 8 V以上の領域で、非水電解液中へのマンガンの溶出量が、リチウムマンガ複酸化物を基準として5 %以下であるリチウムマンガ複酸化物を正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛を負極活物質に用いるか、又は、非水電解液中へのマンガンの溶出量が、リチウムマンガ複酸化物を基準として7 %以下であ

るリチウムマンガン複酸化物を正極活物質に用い、充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な非晶質炭素を負極活物質に用いたもので、内圧開放機構からのガス放出が極めて穏やかに行われるため、高容量、高出力でありながらも、極めて安全性の高い非水電解液二次電池を実現することができる、という効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

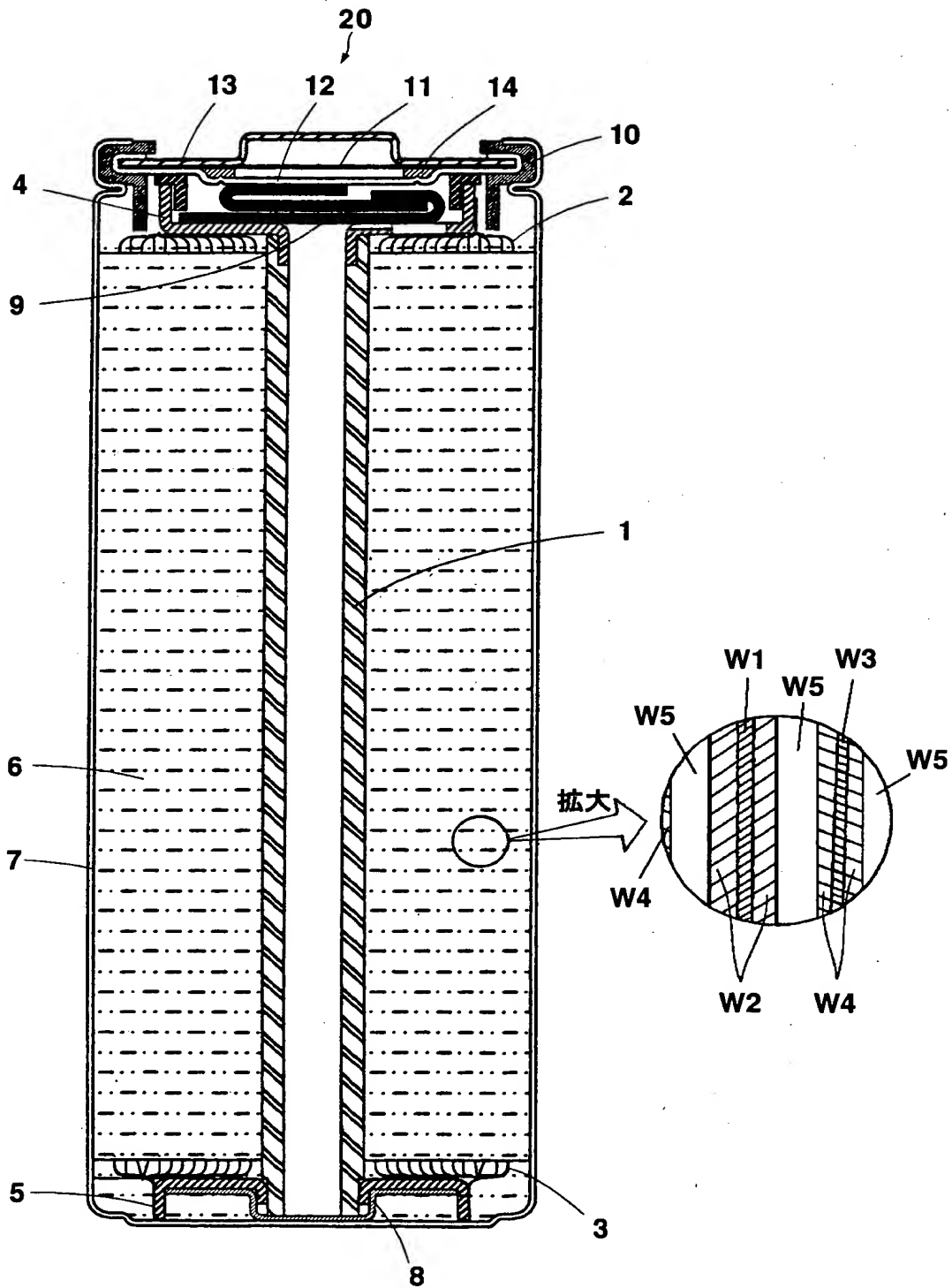
本発明が適用可能な実施形態の円筒形リチウムイオン電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 軸芯
- 2 正極リード片（正極の一部）
- 3 負極リード片（負極の一部）
- 4 正極集電リング（接続部の一部）
- 5 負極集電リング（接続部の一部）
- 6 捲回群（電極群）
- 7 電池容器
- 8 負極リード板（接続部の一部）
- 9 正極リード（接続部の一部）
- 10 ガスケット
- 11 開裂弁（内圧開放機構）
- 12 蓋ケース
- 13 蓋キャップ
- 14 弁押え
- 20 円筒形リチウムイオン電池（非水電解液二次電池）
- W1 正極集電体
- W2 正極活物質層
- W3 負極集電体
- W4 負極活物質層
- W5 セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量、高出力でありながらも、極めて安全性の高い非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 円筒形リチウムイオン電池 2 0 は、容器の一部である電池蓋に所定圧で開裂する開裂弁 1 1 を有し、正極、負極及びセパレータを捲回した電極群 6、電極群 6 から各極端子へ接続するための接続部、非水電解液を内蔵している。正極活物質には金属リチウムに対する電極電位が 4. 8 V 以上の領域で、非水電解液中へのマンガンの溶出量がマンガン酸リチウムを基準として 5 % 以下のマンガン酸リチウムが用いられており、負極活物質には充放電によりリチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛が用いられている。

【選択図】 図 1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 6 8 7 2 5
受付番号	5 0 0 0 1 5 6 0 9 9 7
書類名	特許願
担当官	松野 邦昭 2 2 0 9
作成日	平成 1 2 年 1 2 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】 000001203

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 2 丁目 8 番 7 号

【氏名又は名称】 新神戸電機株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100104721

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門 1 丁目 8 番 1 3 号 森下ビル 2

階 五十嵐国際特許事務所

【氏名又は名称】 五十嵐 俊明

特 2000-368725

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000001203]

1. 変更年月日 1996年 7月 3日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

氏 名 新神戸電機株式会社